Beiträge

zur

Kenntnis des o-Amidodiphenylmethans.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

kgl. bayer. Friedrich-Alexanders-Universität

zu

Erlangen

vorgelegt

von

Heinrich Schmidt

aus Altona.

ERLANGEN.

K. b. Hof- und Univ.-Buchdruckerei von Fr. Junge (Junge & Sohn).

1895.

Beiträge

zur

Kenntnis des o-Amidodiphenylmethans.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

kgl. bayer. Friedrich-Alexanders-Universität

zu

Erlangen

vorgelegt

von

Heinrich Schmidt

aus Altona.

ERLANGEN.

K. b. Hof- und Univ.-Buchdruckerei von Fr. Junge (Junge & Sohn).

1895.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535724_0107

In dankbarer Verehrung

meiner lieben Tante

Frau Professor Handelmann

gewidmet

vom Verfasser.

Einleitung.

Das Diphenylmethan ist der Stammkohlenwasserstoff einer grösseren Gruppe von Verbindungen. Man kann es sich als ein Methan vorstellen, in welchem zwei Wasserstoffe durch die Phenylgruppe ersetzt sind.

Zinke[1]) stellte dasselbe zuerst in grösserer Menge durch Einwirkung von Zinkstaub auf ein Gemisch von Benzylchlorid und Benzol dar. Entdeckt wurde es von Jena[2]) durch Destillation des Diphenylessigsauren Baryums mit Natronkalk; er nannte es Diphenylsumpfgas.

Zinke erforschte den Körper genauer, erklärte ihn mit dem von Jena gefundenen identisch, gab ihm die Formel $C_{13}H_{12}$ und stellte deren Konstitution fest. Durch Oxydation erhielt er aus Diphenylmethan das Benzophenon und Spuren von Benzoesäure nach folgender Gleichung:

$$\begin{matrix} C \\ \\ \end{matrix} \begin{matrix} = H_2 \\ - C_6H_5 \\ - C_6H_5 \end{matrix} + 2\,O = \begin{matrix} C \\ \\ \end{matrix} \begin{matrix} = O \\ - C_6H_5 \\ - C_6H_5 \end{matrix} + H_2O.$$

Durch Reduktion von Benzophenon gelang es später Städel[3]) und Graebe[4]), Diphenylmethan zu erhalten, ein Beweis für die richtige Auffassung der Konstitution von Zinke.

---

1) A. 159. 374.
2) A. 155. 86.
3) A. 194. 307.
4) B. VII 1624.

Eine interessante Synthese zur Darstellung des Diphenylmethans, die ich nicht unerwähnt lassen möchte, wurde von A. Bayer[1]) aus Methylal und Benzol durch Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure entdeckt.

$$2\,C_6H_6 + CH_2(OCH_3)_2 = (C_6H_5)_2CH_2 + 2\,CH_3OH.$$

Diese Methode wurde durch die Arbeiten von Meyer und Wurster[2]) noch verallgemeinert. Heute stellt man fast ausschliesslich diese Kohlenwasserstoffe und verwandte Derivate durch die mit grossem Erfolg angewandte Methode von Friedel und Kraft[3]) dar, welche zur Kondensation das Aluminiumchlorid benutzten.

Zur Herstellung des o-Amidodiphenylmethans wurde nach dieser Methode das o-Nitrodiphenylmethan nach den Angaben von Geigy und Königs[4]) durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf ein Gemisch von Benzol und o-Nitrobenzylchlorid dargestellt.

Dem überaus freundlichen Entgegenkommen des Herrn Professor Dr. Paal verdankte ich eine grosse Menge gut krystallisierten, reinen o-Nitrobenzylchlorids, und ich ergreife die an dieser Stelle sich bietende Gelegenheit, ihm meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

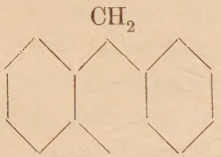
Auch wir können die Beobachtungen von König und Nefs[5]) von neuem bestätigen, welche Forscher bei der Bildung des o-Nitrodiphenylmethans als Nebenprodukt kleine Mengen von Acridin erhielten.

Nach O. Fischer[6]) entsteht dieses wahrscheinlich dadurch, dass „durch die reduzierende Wirkung des

---

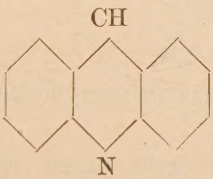
1) B. VI 221.
2) B. 3. 963.
3) A. ch. [6] I 449.
4) B. XVIII 2402.
5) B. XXVI 188 u. 383.
6) B. XXVI 3085.

Aluminiumchlorids kleine Mengen von Amidodiphenylmethan gebildet werden, welche durch den oxydierenden Einfluss des Nitrokörpers in Acridin verwandelt werden". Hierdurch wurden O. Fischer und Schütte[1]) veranlasst, das o-Amidodiphenylmethan durch Destillieren über eine Schicht von zum mässigen Glühen erhitzten Bleioxyd in Acridin überzuführen, welcher Versuch gute Ausbeute ergab uud nach folgender Gleichung verlief:



$$+ 2\,PbO = 2\,H_2O + 2\,Pb +$$

o-Amidodiphenylmethan

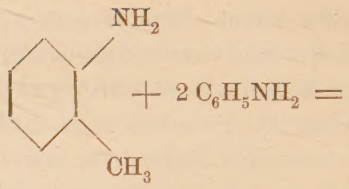


Acridin.

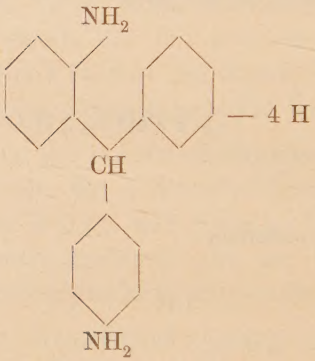
Die Veranlassung zu der Bildungsweise des Acridins aus o-Amidodiphenylmethan hatten die Arbeiten von O. Fischer und Körner[2]) gegeben, welche durch Oxydation von o-Diparatriamidotriphenylmethan ein substituiertes Acridin, das Chrysanilin, erhalten hatten. Da sich dies Derivat auch als Nebenprodukt bei der Rosanilinfabrikation bildet, so nahmen genannte Autoren die Bildung nach folgender Gleichung an:

---

1) B. XXVI 3085.
2) B. XVII 201.

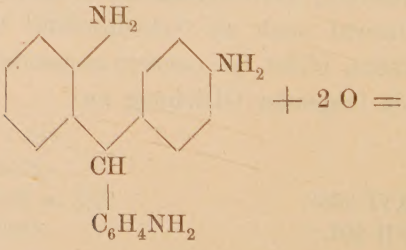


o-Toluidin



o-Diparatriamidotriphenylmethan.

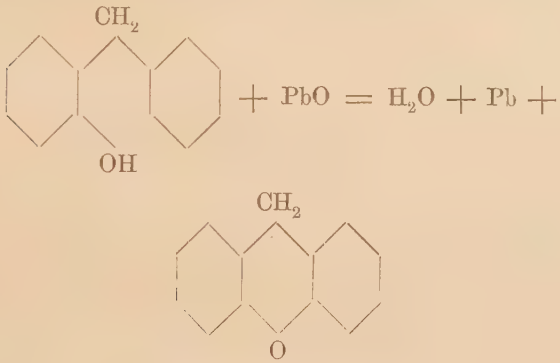
Diese Substanz geht durch weitere Oxydation in Chrysanilin über. O. Fischer und Körner erhielten das o-Diparatriamidotriphenylmethan aus o-Nitrobenzaldehyd und Anilin, und schmolzen dies bei 180°—200° mit Arsensäure zusammen. Sie erhielten dann eine dem Chrysanilin vollkommen identische Substanz und erklärten den chemischen Vorgang nach folgender Gleichung:



$C_6H_4NH_2$

Chrysanilin.

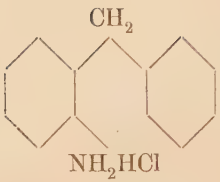
Diese Methode durch Oxydation mit Bleioxyd hat in analoger Weise vielfache Anwendung gefunden; auch wir versuchten durch Destillieren über eine schwach erhitzte Bleischicht vom Oxydiphenylmethan zum Xanthen zu gelangen, welcher Vorgang durch folgende Gleichung veranschaulicht werden soll;



Methylendiphenylenoxyd.

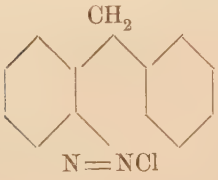
Wie aus folgender Abhandlung zu ersehen ist, scheiterte dieser Versuch leider an der zu geringen Ausbeute an Oxydiphenylmethan.

Dagegen ist es uns gelungen, durch Diazotieren des o-Amidodiphenylmethans, durch Einführen der Cyangruppe an Stelle der Diazogruppe und nachherigen Verseifen zur Benzylbenzoesäure, schliesslich durch Wasserabspaltung zum Anthranol zu gelangen und durch Oxydation das Antrachinon zu erhalten. Dieser Vorgang lässt sich durch folgende Formeln ausdrücken:



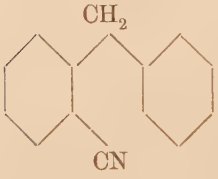
$$+ NaNO_2 = H_2O + NaOH +$$

Salzsaures o-Amidodiphenylmethan



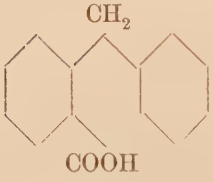
$$+ CNK = 2\,N + KCl +$$

Diazodiphenylmethanchlorid

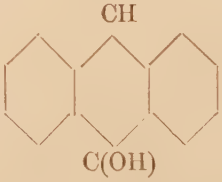


$$+ 2\,H_2O = NH_3 +$$

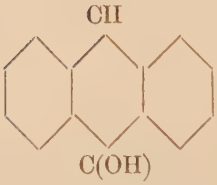
Diphenylmethan-o-cyanid



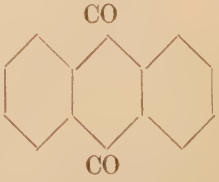
$$- H_2O =$$



Benzylbenzoesäure — Anthranol

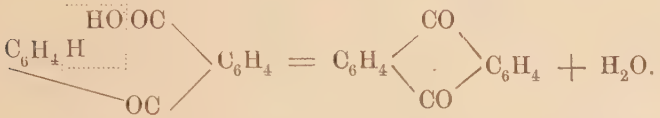


$$+ 2\,O = H_2O +$$

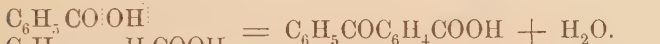


Anthranol — Antrachinon.

Auf ähnliche Weise erhielten A. Behr und van Dorp[1]) aus der β-Benzoylbenzoesäure das Antrachinon.



Sie bedienten sich als wasserentziehendes Mittel des Phosphorsäureanhydrids, welches Merz und Kollaritz[2]) mit grossem Erfolg bei ihren Ketonsynthesen angewandt hatten. Auch durch Destillieren von Benzoesäure mit Phosphorsäureanhydrid erhielten A. Behr und van Dorp Antrachinon, indem sich wahrscheinlich aus zwei Mol. Benzoesäure zuerst unter Wasseraustritt β-Benzoylbenzoesäure bildete.

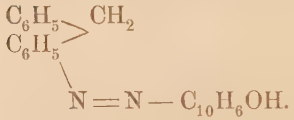


1) 1) B. VII 578.
2) B. VI 536.

Experimenteller Teil.

I.

Diphenylmethan o-azo-βnaphtol.



1 gr salzsaures o-Amidodiphenylmethan wird in 25 gr Wasser gelöst und nach guter Kühlung mit 1 Mol. Natriumnitrit diazotirt. Diese so erhaltene Lösung von Diazodiphenylmethanchlorid wird langsam in eine alkalische Lösung von der berechneten Menge βNaphtol unter lebhaftem Umrühren eingetragen. Es scheidet sich das Diphenylmethan-o-azo-βnaphtol sofort in roten Flocken aus, welche abgesaugt und gut mit Wasser gewaschen werden.

Dieser Niederschlag wird auf dem Thonteller getrocknet und aus heissem Benzol umkrystallisiert. Beim Erkalten scheidet sich eine reichliche Menge roter, nadelförmiger Krystalle vom Schmelzpunkt 134° aus.

Die Analyse ergab folgende Werte:

0,1325 gr Substanz gaben 0,3993 CO_2 und 0,0637 H_2O.

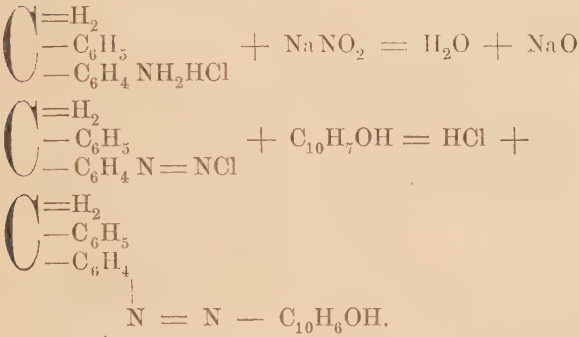
Berechnet für $C_{23}H_{18}N_2O$:	Gefunden:
C = 81,66%	81,18%
H = 5,32%	5,33%.

0,1390 gr Substanz gaben bei 13° und 744 mm Druck 10 cc N.

	Gefunden
N = 8,28%	8,26%

Der Körper ist in Alkohol, Äther, Benzol, Ligroin, Eisessig und Chloroform leicht löslich.

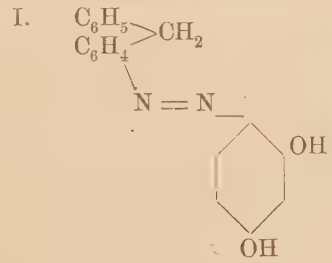
Die Umsetzung erfolgte nach folgender Gleichung:



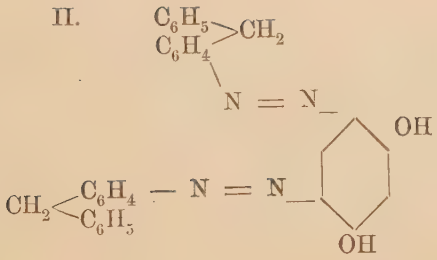
II.

2 Diphenylmethan-o-azodioxybenzole.

I.



II.



3 gr salzsaures o-Amidodiphenylmethan wurde in der Kälte unter tüchtigem Umrühren mit 1 Mol Natriumnitrit diazotiert und diese Lösung von Diazodiphenylmethanchlorid in eine alkalische Lösung von 2 gr Resorcin unter Zusatz von essigsaurem Natrium eingetragen. Aus der schwerlöslichen Natriumverbindung scheidet sich auf Zusatz von Essigsäure das Diphenylmethan-o-azo-dioxybenzol sofort in rotbraunen Flocken ab. Aus dieser Masse gelang es durch wiederholtes Auskochen mit absolutem Alkohol zwei Verbindungen zu isolieren. Der in Alkohol lösliche Teil wurde nach Abdestillieren des Lösungsmittels aus Ligroin umkristallisiert und dadurch in schönen, rotbraunen Nadeln erhalten vom Schmelzpunkt 170°.

Der Analyse zufolge ist eine Resorcingruppe in das Diazodiphenylmethan eingetreten.

0,1866 gr Substanz lieferten 0,5156 gr CO_2 u. 0,0976 gr Wasser.

Berechnet für $C_{19}H_{16}N_2O_2$:	Gefunden:
C = 75,00%	75,36%
H = 5,26%	5,78%.

0,1621 gr Substanz gaben 13,4 cc Stickstoff bei 17° und 740 mm Druck.

Berechnet 9,46% N. Gefunden 9,21% N.

Dieser Körper ist in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, Ligroin, Eisessig leicht löslich, schwer in Gasolin.

Der in Alkohol unlösliche Teil wurde aus Benzol umkrystallisiert und gleichfalls in rotbraunen Nadeln erhalten, welche den Schmelzpunkt 189° haben.

Der Analyse zufolge sind zwei Diazodiphenylmethane in das Resorcinmolekül eingetreten.

0,1270 gr Substanz gaben 0,3607 gr CO_2 u. 0,0623 gr H_2O.

Berechnet für $C_{32}H_{26}N_4O_2$:	Gefunden:
C = 77,11%	77,30%
H = 5,22%	5,45%.

Dieser Diazofarbstoff ist leicht löslich in Benzol, Chloroform, Äther, Eisessig, unlöslich in Alkohol, schwerlöslich in Ligroin und Gasolin.

III.

Thioharnstoff des o-Amidodiphenylmethan.

$$\begin{matrix} =S \\ -NHC_6H_5C_6H_4CH_2 \\ -NHC_6H_5C_6H_4CH_2 \end{matrix}$$

Amidodiphenylmethan wurde in Alkohol gelöst, mit überschüssigem Schwefelkohlenstoff versetzt und cirka sechzehn Stunden auf dem Wasserbade im gelinden Sieden gehalten, bis die Entwicklung von Schwefelwasserstoff aufhörte.

Nach Abdestillieren des Schwefelkohlenstoffs scheidet sich beim langsamen Erkalten der Thioharnstoff zuerst in öligen Tropfen ab, welche allmählich erstarren. Dies Reaktionsprodukt wurde abfiltrirt und mit kalter, stark verdünnter Salzsäure gewaschen, um das noch unverändert gebliebene Amidodiphenylmethan zu entfernen. Die Krystallmasse wird aus absolutem Alkohol umkrystallisiert; man erhält dann kleine gelbliche Krystalle vom Schmelzpunkt 147°. Dieser Sulfoharnstoff ist in Wasser, Äther und Ligroin unlöslich, leicht löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig und Schwefelkohlenstoff.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

0,1245 gr Substanz ergaben 0,3618 gr CO_2 u. 0,0652 gr H_2O.

Berechnet für $C_{27}N_2H_{24}S$:	Gefunden:
C = 79,40%	79,28%
H = 5,88%	5,86%.

0,2501 gr Substanz lieferten 0,1360 gr Ba SO_4.

Berechnet: S = 7,84%. Gefunden: 7,39%.

Die Umsetzung erfolgt nach der Gleichung:

$$2\ C_6H_5C_6H_4CH_2NH_2 + CS_2 = H_2S + \begin{matrix} =S \\ -NHC_6H_4C_6H_5CH_2 \\ -NHC_6H_4C_6H_5CH_2 \end{matrix}$$

IV.

Benzoylverbindung des o-Amidodiphenylmethan.

$$\begin{matrix} =H_2 \\ -C_6H_5 \\ -C_6H_4NHC_6H_5CO. \end{matrix}$$

Diese Verbindung wurde nach der Methode von Schotten-Baumann dargestellt. Amidodiphenylmethan wurde in verdünntem Alkali gelöst, und dann langsam etwas mehr als die berechnete Menge von Benzoylchlorid hinzugeben. Es scheidet sich bald eine dunkel gefärbte, amorphe Masse aus. Diese wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus verdünntem Alkohol wiederholt umkrystallisiert. Man erhält dadurch lange, weiss glänzende Krystalle vom Schmelzpunkt 116°. Dieselben sind unlöslich in Wasser und verdünnten Alkalien, leicht löslich in allen übrigen Lösungsmitteln.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

0,1983 gr Substanz gaben 0,6071 gr CO_2 u. 0,1066 gr Wasser.

Berechnet für $C_{20}H_{17}NO$:	Gefunden:
C = 83,62%	83,51%
H = 5,92%	5,85%.

0,3661 gr Substanz lieferten bei 17° und 757 mm Druck 15,8 cc Stickstoff.

Berechnet N = 4,87%. Gefunden 4,85%.

V.

p-Nitrobenzaldehyd-Verbindung des o-Amidodiphenylmethan.

$$\begin{matrix}=H_2\\ -C_6H_5\\ -C_6H_4\end{matrix}\Big\rangle - N - HCC_6H_4NO_2.$$

o-Amidodiphenylmethan wurde in wenig Alkohol gelöst und mit der berechneten Menge p-Nitrobenzaldehyd zwei Stunden auf dem Wasserbade im gelinden Sieden erhalten. Das ölig ausgeschiedene Reaktionsprodukt wurde in einer Mischung von einem Teil Alkohol und zwei Teilen Äther gelöst. Beim langsamen Verdunsten des Äther krystallisierte das o-Amidodiphenylmethan-p-nitrobenzaldehyd in goldgelben Krystallen aus, welche nochmals umkrystallisiert den Schmelzpunkt 105° hatten.

Der Körper ist in Benzol, Ligroin, Äther, Chloroform, Eisessig leicht löslich, schwerer in Alkohol.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

0,1494 gr Substanz gaben 0,4190 gr CO_2 u. 0,0722 gr H_2O.

Berechnet für $C_{20}H_{16}N_2O_2$:	Gefunden:
C = 75,95%	76,37%
H = 5,06%	5,36%.

VI.

Phtalsäureanhrid-Verbindung des o-Amidodiphenylmethan.

$$\begin{matrix}=H_2\\ -C_6H_5\\ -C_6H_4\end{matrix}\Big\rangle - N<\begin{matrix}CO\\ CO\end{matrix}>C_6H_4.$$

Amidodiphenylmethan wurde mit der berechneten Menge Phtalsäureanhydrid zwei Stunden im Ölbade auf 130—140° erhitzt. Beim Erkalten schied sich ein grosser Teil des unverändert gebliebenen Phtalsäureanhydrids aus, weshalb das Gemenge nochmals eine Stunde auf 200—210° erhitzt wurde. Beim Erhalten wurde die

Flüssigkeit zähflüssig und nach dem Einstellen in ein Kältegemisch fest. Diese Substanz wurde in Alkohol gelöst und bis zur schwachen Trübung mit Wasser versetzt. Nach kurzer Zeit war eine beträchtliche Menge gelblichweiss glänzender Krystalle ausgefallen, die abfiltriert und längere Zeit mit einer Sodalösung zur Entfernung unveränderter Phtalsäure geschüttelt wurden. Die abfiltrierte Krystallmasse wurde nach Auswaschen mit Wasser aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert.

Die Nadeln sind leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform, Eisessig, schwer in Ligroin und Alkohol. Sie schmelzen bei 139°.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

0,1588 gr Substanz gaben 0,4675 CO_2 u. 0,070 H_2O.

Berechnet für $C_{21}H_{15}O_2N$:	Gefunden:
C = 80,51%	80,28%
H = 4,79%	4,84%.

VII.

p-Oxybenzaldehyd-Verbindung des o-Amidodiphenylmethan.

$$C\begin{cases} =H_2 \\ -C_6H_5 \\ -C_6H_4N-CHC_6H_4OH. \end{cases}$$

Amidodiphenylmethan wurde mit der berechneten Menge p-Oxybenzaldehyd eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Das Reaktionsprodukt wurde beim Erkalten rasch fest. Dasselbe wurde aus Benzol und Ligroin umkrystallisiert und in kleinen, gelblichen Blättchen erhalten, welche den Schmelzpunkt 110° hatten.

Diese Verbindung ist in Äther, Alkohol, Benzol leicht löslich, fast unlöslich in Ligroin.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

0,1560 gr Substanz gaben 0,5033 gr CO_2 u. 0,0806 gr Wasser.

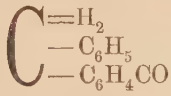
Berechnet für $C_{20}H_{17}NO$:	Gefunden:
C = 83,62%	83,33%
H = 5,92%	5,89%.

0,2243 gr Substanz lieferten 9 cc Stickstoff bei 16° und 743 mm Druck.

Berechnet N = 4,88%. Gefunden 5,01%.

VIII.

Über Benzylbenzoesäure.



Die Benzylbenzoesäure wurde aus dem Amidodiphenylmethan nach der Reaktion von Sandmeyer[1]) erhalten.

25 gr salzsaures o-Amidodiphenylmethan wurden unter Erwärmen in 800 gr Wasser gelöst und 38 gr 40prozentiger Salzsäure hinzugefügt. In diese gut gekühlte und mit Rührwerk bewegte Mischung liess man langsam 9 gr Natriumnitrit in 40 gr Wasser gelöst, zutropfen. Nach Verlauf einer Stunde hatte man eine klare Diazolösung, welche allmählich in eine auf dem Wasserbade bis auf 90° erwärmte Lösung von 60 gr Cyankalium, 50 gr Kupfersulfat und 600 gr Wasser unter ständigem Umrühren eingetragen wurde. Unter lebhafter Gasentwicklung schied sich ein braungefärbter Niederschlag ab, welcher nach Beendigung der Gasentwicklung koliert und gut mit Wasser gewaschen wurde.

Dieser Niederschlag wurde zu wiederholten Malen mit Benzol ausgekocht, der Auszug mit Tierkohle behandelt und mit Pottasche getrocknet. Nach Abdampfen des Benzols wurden ca. 10 gr eines dunkelgelben, dicken Öles gewonnen, welches bei 147 mm Druck zwischen

1) B. XVII 2653.

300—305° als hellgelbes Öl von eigentümlichem Geruch unzersetzt destillirte, und selbst nach mehrmaligem Destillieren weder durch Stehenlassen noch durch starke Abkühlung erstarrte. Dies Orthocyanid ist in Alkohol, Äther, Benzol leicht löslich. Mehrfach ausgeführte Stickstoffverbrennungen ergaben ungenügende Resultate, da die Substanz nicht vollständig zu verbrennen schien. Diese über das o-Cyandiphenylmethan gemachten Beobachtungen stimmen ziemlich überein mit dem von Cassirer*) dargestellten Nitril, welcher dasselbe durch Kondensation von o-Cyanbenzolchlorid und Benzol mittels Aluminiumchlorid nach der Friedel-Craft'schen Methode dargestellt hatte. Derselbe Forscher hat durch geeignete Behandlung des Nitril gleichfalls das Amid der Benzylbenzoesäure erhalten, sowie deren Überführung in Anthranol und Antrachinon beschrieben.

Zur Darstellung der Benzylbenzoesäure wurde das Nitril mit einer konzentrierten alkoholischen Kalilauge verseift. Nach zwölf bis vierzehnstündigem Kochen am Rückflusskühler erhielt ich auf Zusatz von Wasser und verdünnter Schwefelsäure einen Niederschlag, welcher aus Benzol und Ligroin umkrystallisirt, schöne, weisse Krystallnadeln vom Schmelzpunkt 162° ergab. Da dies nicht die gewünschte Benzylbenzoesäure war (dieselbe besitzt einen Schmelzpunkt von 114°), so konnte man hiefür auf Grund der Verbrennung folgende Formel aufstellen:

$$\begin{matrix} C{=}H_2 \\ -C_6H_5 \\ -C_6H_4- \end{matrix} C{=}O \\ -NH_2.$$

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,1750 gr Substanz gaben 0,5110 gr CO_2 u. 0,0982 gr Wasser.

1) B. XXV p. 3021.

Berechnet für $C_{14}H_{13}NO$:	Gefunden:
C = 79,62%	79,54%
H = 6,16%	6,17%.

0,1158 gr Substanz gaben bei 17° und 741 mm Druck 6,8 cc Stickstoff.

	Gefunden:
N = 6,63%	6,64%.

Dies Amid ist in kaltem Wasser unlöslich, schwer löslich im heissen Wasser, löslich in Alkalien. Durch mehrtägiges Kochen in verdünnter, wässreriger Natronlauge gelang es diesen Körper in die Benzylbenzoesäure überzuführen. Ein Versuch, das Amid durch mehrstündiges Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in die Säure überzuführen, führte zu keinem Resultate. Auch durch mehrstündiges Erhitzen in verdünnter Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr bei 130° wurde das Amid nur in Spuren in die Säure übergeführt, der weitaus grössere Teil blieb unverändert zurück. Da sich die Substanz teilweise zersetzte, was sich durch eine starke Grünfärbung der Lösung kundgab, so erschien dies Verfahren zur Darstellung der Säure nicht rationell.

Die beste Methode zur Herstellung der Benzylbenzoesäure, ohne auf das Amid Rücksicht zu nehmen, ist folgende:

Diphenylmethan-o-cyanid wird in einer zehnproz., wässerigen Natronlauge solange zum Sieden erhitzt, bis eine klare Lösung resultiert, welche sich nach dem Erkalten nicht mehr trübt.

Dies nimmt für ca. 5 gr Substanz 7—8 Tage in Anspruch. Da die Flüssigkeit nach mehrtägigem Kochen heftig zu stossen pflegt, so wurden Platinspiralen eingelegt, welche auch eine Verminderung der Stösse bewirkten.

Man setzt nach dem Erkalten, nachdem man von eventuell Ungelöstem noch abfiltriert hat, soviel ver-

dünnte Schwefelsäure hinzu, bis man eine stark saure Lösung erhält. Die vorher gelblichgefärbte Flüssigkeit nimmt dadurch ein milchiges Aussehen an, woraufhin sich bei guter Abkühlung bald ein voluminöser gelber Niederschlag zu Boden setzt. Der gesammelte Niederschlag wurde mit kaltem Wasser ausgewaschen, getrocknet und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Auf diese Weise wurde die Benzylbenzoesäure in schönen, weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 114° erhalten.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

0,1680 gr Substanz ergaben 0,4868 gr CO_2 und 0,0862 gr H_2O.

Berechnet für $C_{14}H_{12}O_2$:	Gefunden:
C = 79,24%	79,05%
H = 5,60%	5,63%.

Vergleicht man die Eigenschaften der Säure mit derjenigen, welche von Rotering und Zinke[1]) dargestellt wurde, so ergiebt sich hinsichtlich der Krystallform, Löslichkeit, Schmelzpunkt und Analyse volle Übereinstimmung. Die Identität beider Säuren ist demnach erwiesen.

Bei der Prüfung auf ihr Verhalten gegen konzentrierte Schwefelsäure wurde beobachtet, dass sich die Lösung beim Erwärmen grünlich, beim stärkeren Erhitzen schmutzig rot färbt. Diese Grünfärbung ist die Folge einer Wasserabspaltung aus der Säure. Es bildete sich Anthranol, welches durch Oxydation in Antrachinon übergeführt wurde.

Zu diesem Zwecke wurde folgendermassen verfahren. 0,25 gr Benzylbenzoesäure wurden in 10 gr konzentrierter Schwefelsäure gelöst und ca. 1 Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, bis die Flüssigkeit eine deutliche Grünfärbung zeigte. Nach dem Erkalten wurde die Lösung

1) B. IX 631.

langsam in ca. 100 gr Wasser eingetragen, worauf sich sofort ein gelblichgefärbter Körper abschied. Dieser wurde nach dem Abfiltrieren zur Reinigung mit einer alkalischen Lösung auf dem Wasserbade gekocht. Hierdurch löste sich ein Teil mit gelblicher Farbe auf, die grössere Menge setzte sich in grossen Flocken zu Boden und vermehrte sich durch längeres Stehen beständig. Der Niederschlag wurde abfiltriert, ausgewaschen, und der Schmelzpunkt bei 210° gefunden. Durch Umkrystallisieren aus heissem Benzol stieg der Schmelzpunkt bis auf 260°. Da sich das Anthranol durch das Kochen in der alkalischen Lösung demnach schon zum grössten Teil in Antrachinon umgewandelt hatte, so wurde noch einmal Benzylbenzoesäure auf gleiche Weise mit Schwefelsäure behandelt und der gelblich gefärbte Niederschlag in der Kälte mit kohlensaurer Natriumlösung geschüttelt, um unverändert gebliebene Säure zu entfernen. Der gesammelte Niederschlag wurde gewaschen, schnell getrocknet und aus Benzol umkrystallisiert. Der gewonnene Körper erwies sich durch Übereinstimmung mit folgenden Angaben von Liebermann[1]) als Anthranol: Durch seinen Schmelzpunkt, seine blau fluoreszierende alkoholische Lösung, die violette Färbung der grünen Lösung des Anthranols in konzentrierter Schwefelsäure auf Zusatz einer Spur rauchender Salpetersäure, und endlich durch seine gelbe Lösung in ätzenden Alkalien. Dagegen trat eine orange Färbung beim Auflösen in rauchender Salpetersäure und Verdünnen mit Wasser nicht ein, es schied sich hierdurch nur ein weisser amorpher Körper aus.

Schliesslich wurde das Anthranol noch durch Chromsäure in Eisessiglösung zu Antrachinon umgewandelt. Die erhaltene Krystallmasse wurde aus Benzol umkrystallisiert und das Antrachinon durch seinen Schmelzpunkt

1) A. 212. 6.

273°, sowie durch folgende Reaktionen als solches identificiert: Eine Spur der Substanz wurde mit etwas Natrium almagan vermischt, absol. Äther hinzugegeben und geschüttelt. Auf Zusatz einiger Tropfen Wasser trat rote Färbung ein, die beim Umschütteln infolge des Luftzutritts wieder verschwand. Übergoss man das Gemenge von Antrachinon und Natrium almagan mit absolutem Alkohol, so entstand eine grüne Färbung, die beim Schütteln mit Luft gleichfalls verschwand[1]. Als weitere höchst charakteristische Reaktion auf Antrachinon wurde eine Spur der zu untersuchenden Krystallmenge mit einigen Tropfen Natronlauge gekocht, es trat dann auf Zusatz von Wasser und Zinnstaub die intensive Rotfärbung ein, welche beim Erkalten verschwand und beim Erhitzen wieder erschien. Hiermit war der Beweis erbracht, dass sich aus der Benzylbenzoesäure das Anthranol gebildet hatte.

Der chemische Vorgang war folgender:

$$C\begin{matrix}=H_2\\-C_6H_5\\-C_6H_4COOH\end{matrix} - H_2O = C_6H_4<\begin{matrix}CH\\C(OH)\end{matrix}>C_6H_4$$

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH\\C(OH)\end{matrix}>C_6H_4 + 2\,O = C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C_6O_4.$$

Oxydiphenylmethan.

$$C\begin{matrix}=H_2\\-C_6H_5\\-C_6H_4OH.\end{matrix}$$

20 gr salzsaures Amidodiphenylmethan wurden in 600 gr Wasser gelöst und mit 20 gr verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Die gut gekühlte Flüssigkeit wurde

1) B. 10. 927.
2) B. A. 160. 128.

langsam mit 7 gr Natriumnitrit, in 40 gr Wasser gelöst, diazotirt, und die erhaltene klare Diazolösung durch Durchleiten eines Luftstromes von dem Überschuss von salpetriger Säure befreit. Die Diazolösung wurde dann auf dem Wasserbade gekocht, wodurch sich das Phenol als dunkelrotbraunes Öl abschied. Dieses wurde im Ölbade bei 130—140° einer Destillation mit überhitzten Wasserdämpfen unterworfen.

Hierdurch ging ein Teil eines schweren, hellgelben Öles über, sowie einer geringen Menge eines festen Körpers, der weitaus grösste Teil blieb als schwarzes Harz im Destillierkolben zurück. Das Phenol wurde durch Zusatz von Natronlauge in Lösung gebracht, und der feste Körper abfiltriert. Letzteres aus Ligroin umkrystallisiert, wurde in kleinen, violett fluoreszierenden Blättchen von Schmelzpunkt 114° erhalten. Diese ergaben bei der Verbrennung folgende Werte, welche sie als Fluoren identifizierten.

0.1587 gr Substanz gaben 0,5465 gr CO_2 u. 0,0874 gr Wasser.

Berechnet für $C_{13}H_{10}$:	Gefunden:
C = 93,97%	94,14%
H = 6,02%	6,11%.

Obgleich der Schmelzpunkt um einen Grad höher gefunden wurde, als wie ihn Graebe[1]) angibt, so war die Krystallform, sowie die Analyse für das Vorhandensein des Fluoreus beweisend.

Der chemische Vorgang war folgender:

$$C\begin{matrix}=H_2\\-C_6H_5\\-C_6H_4OH\end{matrix} - H_2O = CH_2\begin{matrix}\diagup C_6H_4\\ | \\ \diagdown C_6H_4.\end{matrix}$$

Das alkalische Filtrat wurde angesäuert und mit Äther extrahiert. Nach dem Trocknen und Abdestillieren

1) B. VII 1624.

des Äthers wurden ungefähr 3 gr eines rotgefärbten Öles erhalten, welches weder durch Stehenlassen, noch durch Kältemischungen zum Erstarren gebracht werden konnte.

Um eine grössere Menge dieses Phenols zu erlangen, wurde versucht, das nach dem Kochen der Diazolösung sich ausscheidende Öl direkt mit Äther zu extrahieren und nach Abdampfen letzteren das dicke Öl einer Destillation im Vacuum zu unterwerfen, aber auch auf diesem Wege gelang es nicht eine grössere Menge zu erhalten.

Schliesslich wurde noch ein Versuch gemacht, die Amidobase durch direkte Einwirkung von salpetriger Säure zu diazotiren, um durch Zusatz von absolutem Alkohol und Äther die Diazoverbindung in reinem Zustande zu erhalten. Durch die zu leichte Löslichkeit derselben in Wasser erhielt man nur eine sehr geringe Menge Diazodiphenylmethansulfat, weshalb es auch hierdurch unmöglich war, eine nennbare Menge der gewünschten Verbindung zu erhalten. —

Hier möge das schwefelsaure Amidodiphenylmethan eine kurze Erwähnung finden. Es ist in Wasser schwerer löslich als das salzsaure Salz und krystallisiert aus Alkohol in weissen, filzigen Nadeln vom Schmelzpunkt 191.

Eine Schwefelbestimmung gab folgende Zahlen:

0,1936 Substanz lieferten 0,1040 $BaSO_4$ = 0,0142 gr S.

Berechnet für $C_{26}H_{26}N_2SO_4H_2$:	Gefunden:
S = 6,89%	7,33%.

Über Xanthen.

Die aus den verschiedenen Versuchen erhaltene Menge von Oxydiphenylmethan wurde zu einer neuen Darstellungsmethode des Xanthens verwandt.

Zu diesem Zwecke wurde es mit Bleioxyd gemischt und in einer Glasröhre über eine Schicht mässig erhitzten

Bleioxyd destilliert. Es ging ein schwer destillirendes Öl über, welches durch Waschen mit verdünnter Natronlauge von noch unverändertem Phenol gereinigt wurde. Mit Äther aufgenommen und mit Chlorcalcium getrocknet, erhielt man nach Abdestillieren des Äthers einige Gramm eines schweren, hellgelben Öles, welches auf keine Art krystallinisch erhalten werden konnte. Nach Zusatz einiger Tropfen Alkali wurde es einer Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen. Hierdurch ging ein Teil als gelbes Öl über, welches mit Äther extrahiert und getrocknet, jedoch nicht zum Erstarren gebracht werden konnte. Wegen der geringen Menge musste von einer weiteren Behandlung Abstand genommen werden. Im Destillationskolben blieb ein fester Körper zurück; derselbe wurde mit Äther extrahiert und nach Trocknen und Abdestillieren des Äthers aus Ligroin umzukrystallisieren versucht.

Zwar gelang es nicht einen krystallinischen Körper zu erhalten, jedoch zeigte der vom Ligroin abdestillierte Rückstand deutlich die charakteristische Reaktion des Xanthens, nämlich beim Auflösen desselben in konzentrierter Schwefelsäure eine gelbe Farbe und eine schöne grüne Fluoreszenz.

Der chemische Vorgang war folgender:

$$\begin{matrix} =H_2 \\ -C_6H_5 \\ -C_6H_4OH \end{matrix} + O = \begin{matrix} =H_2 \\ -C_6H_4 \\ -C_6H_4 \end{matrix}\!\!>O + H_2O.$$

Schlussbetrachtung.

Die Resultate unserer mit dem o-Amidodiphenylmethan angestellten Versuche sind folgende:

Mit salpetriger Säure behandelt, liefert die Base Diazoverbindungen.

Mit Benzoesäure, Phtalsäure, p-Oxybenzaldehyd und p-Nitrobenzaldehyd bildet das o-Amidodiphenylmethan gut krystallisierende Kondensationsprodukte.

Durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff bildet sich ein Harnstoffderivat.

Durch Einführung der Cyangruppe erhält man aus dem Orthocyanid durch Verseifung die entsprechende Säure, von welcher man durch Abspaltung von Wasser zum Anthranol und durch Oxydation zum Antrachinon gelangt.

Weniger glatt verläuft die Bildung des Oxydiphenylmethans aus dem o-Amidodiphenylmethan. Als Grund hiefür ist die Bildung von Nebenprodukten und eine leicht eintretende Verharzung des Oxydiphenylmethans der Grund.

Vorliegende Arbeit wurde im W.-S. 1892/93 im Universitätslaboratorium auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Professors Dr. O. Fischer begonnen und ebendaselbst im S.-S. 1894 vollendet.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Professor O. Fischer für die liebenswürdige Teilnahme und das ausserordentliche Wohlwollen, das er mir stets, auch bei Anfertigung dieser Arbeit, hat zu Teil werden lassen, meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.